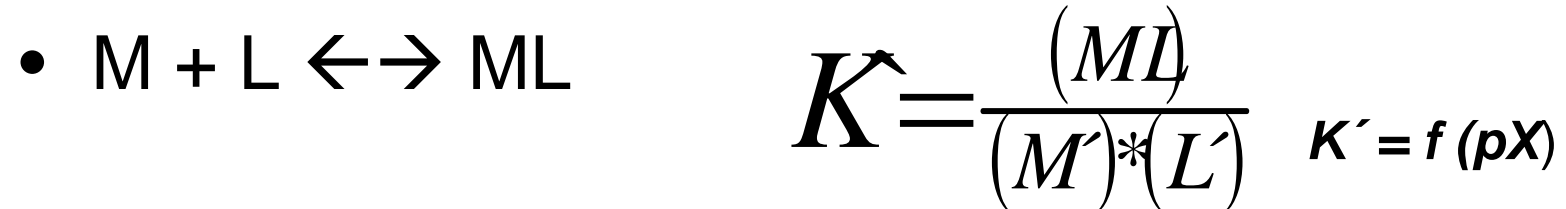


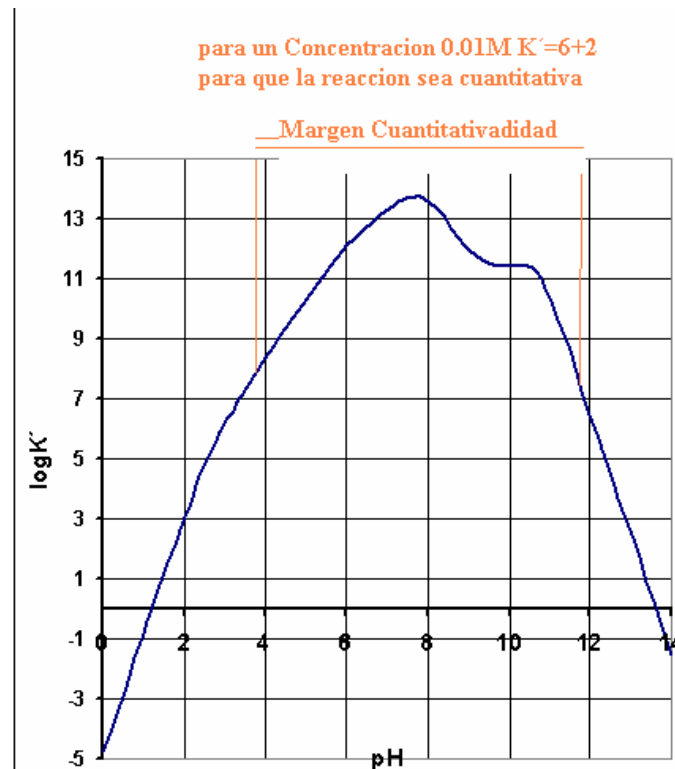
Valoraciones por formación de complejos(II)

Complexometrias

Reacción de valoración



Valor de $\log K' \geq 6 + pC$ la reacción es entonces completa o cuantitativa. Este valor marca la zona donde sería posible la valoración de M con L



Cálculo del pM en el punto equivalencia

- Conocidos los valores de la constante condicional de la reacción de valoración. Se puede calcular cual será el valor del pM en el punto final.

$$K' = \frac{(ML)}{(M')*(L')}$$

$$(M'_{peq}) = (L'_{peq})$$

$$(M'_{peq})^2 = \frac{(ML)}{K'}$$

$$pM'_{peq} = \frac{1}{2} \log K' + \frac{1}{2} pC$$

Reacción indicadora

- **Indicadores metalocrómicos**

- Son colorantes orgánicos que forman con los metales complejos con un color diferente al del indicador libre. Esto permite la detección del final de la valoración.
- En las proximidades del punto final se produce la reacción siguiente:



Color A

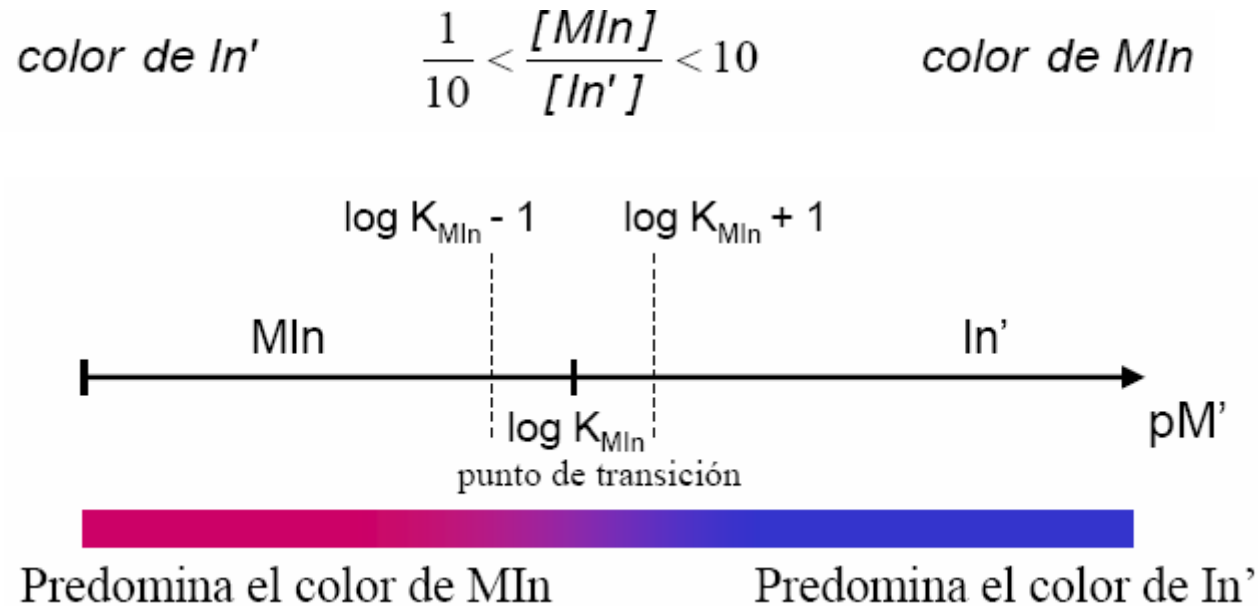
ColorB

Es necesario calcular el valor de la K'_{InM}

Establecer las condiciones donde se forma el complejo MIn $\log K' > -3 + pC$

Para que la reacción de viraje se produzca es condición necesaria que $K'_{ML} \gg K'_{MIn}$

Intervalo de viraje

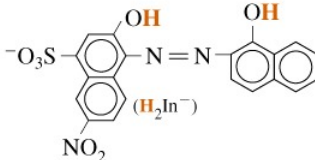
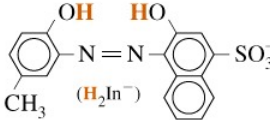
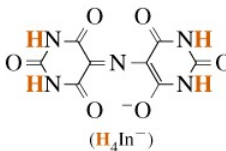
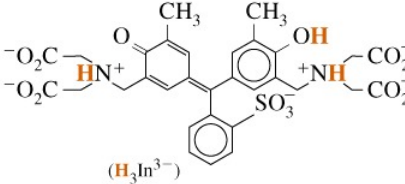
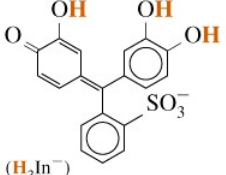


Se puede adoptar como situación de compromiso para cálculos teóricos la condición de que el viraje se produce cuando $(MIn)=(In')$

Con esta condición $\log K' = pM_{pf}$ en el punto final

Indicadores metalocrómicos más utilizados

Table 13-3 Common metal ion indicators

Name	Structure	pK_a	Color of free indicator	Color of metal ion complex
Eriochrome black T		$pK_2 = 6.3$ $pK_3 = 11.6$	H_2In^- red HIn^{2-} blue In^{3-} orange	Wine red
Calmagite		$pK_2 = 8.1$ $pK_3 = 12.4$	H_2In^- red HIn^{2-} blue In^{3-} orange	Wine red
Murexide		$pK_2 = 9.2$ $pK_3 = 10.9$	H_4In^- red-violet H_3In^{2-} violet H_2In^{3-} blue	Yellow (with Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}); red with Ca^{2+}
Xylenol orange		$pK_2 = 2.32$ $pK_3 = 2.85$ $pK_4 = 6.70$ $pK_5 = 10.47$	H_5In^- yellow H_4In^{2-} yellow H_3In^{3-} yellow H_2In^{4-} violet HIn^{5-} violet In^{6-} violet	Red
Pyrocatechol violet		$pK_1 = 0.2$ $pK_2 = 7.8$ $pK_3 = 9.8$ $pK_4 = 11.7$	H_4In^- red H_3In^- yellow H_2In^{2-} violet HIn^{3-} red-purple	Blue

PREPARATION AND STABILITY:

Eriochrome black T: Dissolve 0.1 g of the solid in 7.5 mL of triethanolamine plus 2.5 mL of absolute ethanol; solution is stable for months; best used for titrations above pH 6.5.

Calmagite: 0.05 g/100 mL H_2O ; solution is stable for a year in the dark.

Murexide: Grind 10 mg of murexide with 5 g of reagent NaCl in a clean mortar; use 0.2–0.4 g of the mixture for each titration.

Xylenol orange: 0.5 g/100 mL H_2O ; solution is stable indefinitely.

Pyrocatechol violet: 0.1 g/100 mL; solution is stable for several weeks.

Condiciones óptimas de valoración

Conocidos el pM_{peq} y el pM_{pf}

La condición más favorable será cuando $pM_{peq} = pM_{pf}$ o la diferencia sea mínima.

Ello nos marca que el error de valoración es mínimo

$$\text{Error}_{\text{absoluto}} = (M_{peq}) - (M_{pf})$$

$$\text{Error}_{\text{relativo}} = \text{Error}_{\text{Absol}} / C_{\text{inicial}} < 0.1\%$$

Esta zona en la que se cumple el error adecuado de be coincidir con un viraje nítido del indicador.

Valoracion Zn-AEDT

$$x := 0, 0.01.. 14$$

$$k1 := 10^{-10.6} \quad k2 := 10^{-6.2} \quad k3 := 10^{-4} \quad k4 := 10^{-2.8}$$

Constantes acido base ligando

$$AL(x) := 1 + \frac{10^{-x}}{k1} + \frac{10^{-2 \cdot x}}{k1 \cdot k2} + \frac{10^{-3 \cdot x}}{k1 \cdot k2 \cdot k3} + \frac{10^{-4 \cdot x}}{k1 \cdot k2 \cdot k3 \cdot k4}$$

Coefficiente de reaccion parasita del ligando

$$B(x) := \log(AL(x))$$

$$k5 := 10^{-8.3} \quad k6 := 10^{-9.6} \quad k7 := 10^{-11} \quad k8 := 10^{-13}$$

Coefficiente de reaccion parasita del cation con iones OH

$$Cat0(x) := \left(1 + \frac{k5}{10^{-x}} + \frac{k5 \cdot k6}{10^{-2 \cdot x}} + \frac{k5 \cdot k6 \cdot k7}{10^{-3 \cdot x}} + \frac{k5 \cdot k6 \cdot k7 \cdot k8}{10^{-3 \cdot x}} \right)$$

$$Kf := 10^{16.6}$$

$$B1 := 10^{2.2} \quad B2 := 10^{4.5} \quad B3 := 10^{6.9} \quad B4 := 10^{8.9}$$

Constantes acumulativas complejo Amoniacales

$$cNH3 := 0.1 \quad kdam := 10^{-9.2}$$

$$NH3(x) := \frac{cNH3 \cdot kdam}{10^{-x} + kdam}$$

Variación concentración NH3 con pH

$$F(x) := \left[1 + B1 \cdot (NH3(x)) + B2 \cdot (NH3(x))^2 + B3 \cdot (NH3(x))^3 + B4 \cdot (NH3(x))^4 \right]$$

$$F1(x) := \log(F(x))$$

Coefficiente reacción parásita con amoniac

$$Cat(x) := \log(Cat0(x) + F(x) - 1)$$

Coefficiente global de reacc parasita

$$Kcon(x) := \log(Kf) - B(x) - Cat(x)$$

Kte condicional

Valoración Zn-AEDT

- Reaccion indicadora (Complejo NeT-Zn)

$$kin1 := 10^{-11.5} \quad kin2 := 10^{-6.25} \quad kInMe := 10^{12.9}$$

$$alfain(x) := \left(1 + \frac{10^{-x}}{kin1} + \frac{10^{-2 \cdot x}}{kin1 \cdot kin2} \right)$$

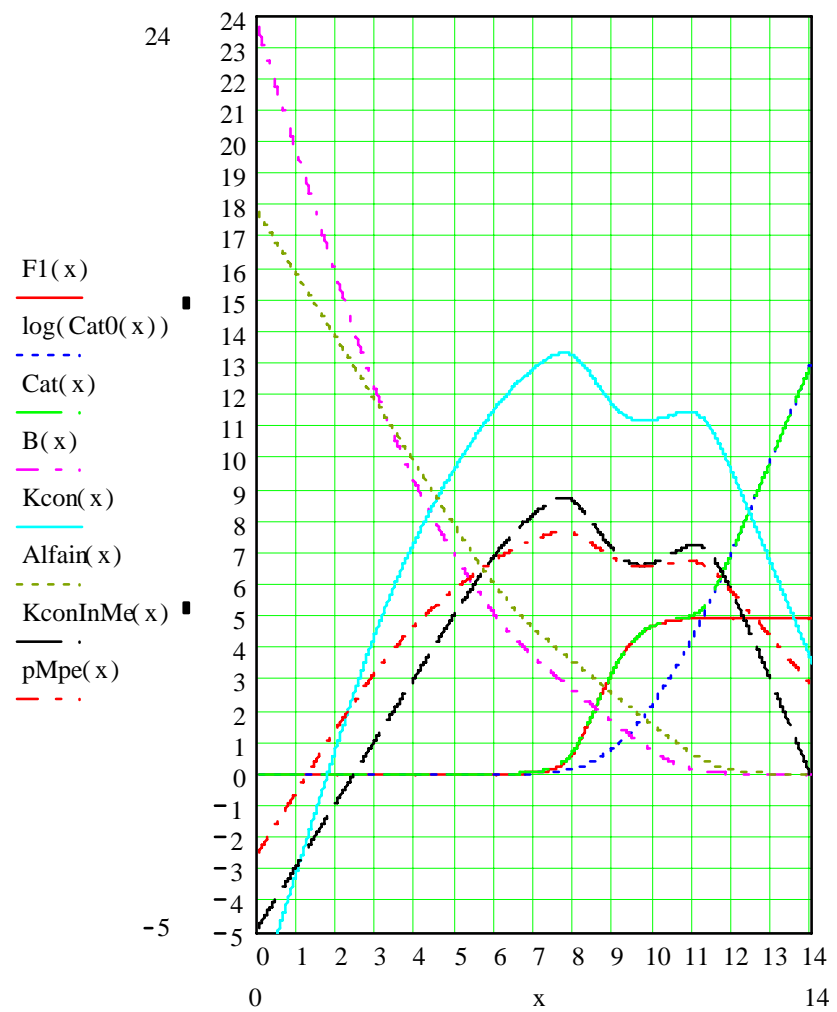
$$Alfain(x) := \log \left(1 + \frac{10^{-x}}{kin1} + \frac{10^{-2 \cdot x}}{kin1 \cdot kin2} \right)$$

$$KconInMe(x) := \log(kInMe) - Alfain(x) - Cat(x) \quad ct := 0.01$$

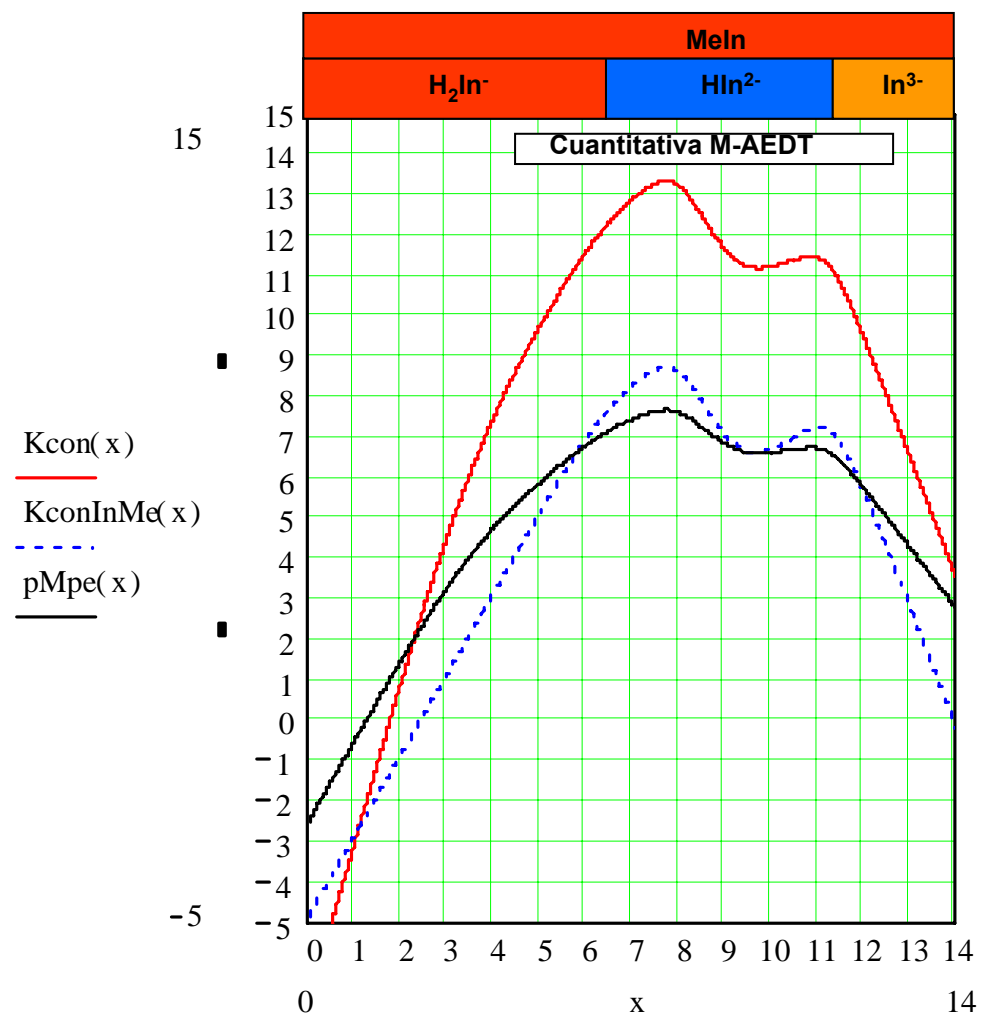
$$pM_{pe}(x) := \frac{Kcon(x)}{2} - \frac{\log(ct)}{2}$$

$$pM_{pf} = \log K'_{MIn}$$

$$pM_{pf} = \log K'_{MIn} \pm 1$$



Condiciones valoración Zn-AEDT



Calculo de ls condiciones idóneas de valoración

**Calculo de la Constante condicional del complejo de Zn
con AEDT en presencia de NNH₃ 1Molar en funccion del
pH**

$$\begin{aligned} x &:= 0 \dots 14 \\ k1 &:= 10^{-10.6} \quad k2 := 10^{-6.2} \quad k3 := 10^{-2.8} \quad k4 := 10^{-2.0} \end{aligned} \quad \text{Ktes del Ligando}$$

$$AL(x) := 1 + \frac{10^{-x}}{k1} + \frac{10^{-2 \cdot x}}{k1 \cdot k2} + \frac{10^{-3 \cdot x}}{k1 \cdot k2 \cdot k3} + \frac{10^{-4 \cdot x}}{k1 \cdot k2 \cdot k3 \cdot k4} \quad \text{Alfa Ligando}$$

$$\alpha L(x) := \log(AL(x))$$

$$k5 := 10^{-7.7} \quad k6 := 10^{-7.5} \quad k7 := 10^{-14.6} \quad k8 := 10^{-15.0} \quad \begin{array}{l} \text{Ktes cation con OH} \\ \text{Alfa cation con OH} \end{array}$$

$$\alpha \text{ cat}(x) := \log \left(1 + \frac{k5}{10^{-x}} + \frac{k5 \cdot k6}{10^{-2 \cdot x}} + \frac{k5 \cdot k6 \cdot k7}{10^{-3 \cdot x}} + \frac{k5 \cdot k6 \cdot k7 \cdot k8}{10^{-4 \cdot x}} \right)$$

$$n := 4 \quad c := 0.1 \quad Kfc := 10^{11.8} \quad kd := 10^{-9.2}$$

**Datos 2^o reaccion cation
Estequiometria, concentr-
aciòn, Kte formacion
y Kte acido-base 2^o
ligando**

$$\text{Cof}(x) := \log \left[Kfc \cdot \left(\frac{kd \cdot c}{kd + 10^{-x}} \right)^n \right]$$

**Alfa
global**

$$\text{Global}(x) := \log \left[\left(1 + \frac{k5}{10^{-x}} + \frac{k5 \cdot k6}{10^{-2 \cdot x}} + \frac{k5 \cdot k6 \cdot k7}{10^{-3 \cdot x}} + \frac{k5 \cdot k6 \cdot k7 \cdot k8}{10^{-4 \cdot x}} \right) + Kfc \cdot \left(\frac{kd \cdot c}{kd + 10^{-x}} \right)^n - 1 \right]$$

$$Kf := 10^{18.8} \quad c1 := 0.01$$

**Kte formacion Principal y C de
Metal**

$$Kcon(x) := \log(Kf) - \alpha L(x) - \text{Global}(x) \quad \text{Kte Condicional}$$

$$pMe(x) := \frac{-\log(c1)}{2} + \frac{Kcon(x)}{2} \quad \text{Calculo del pMe}$$

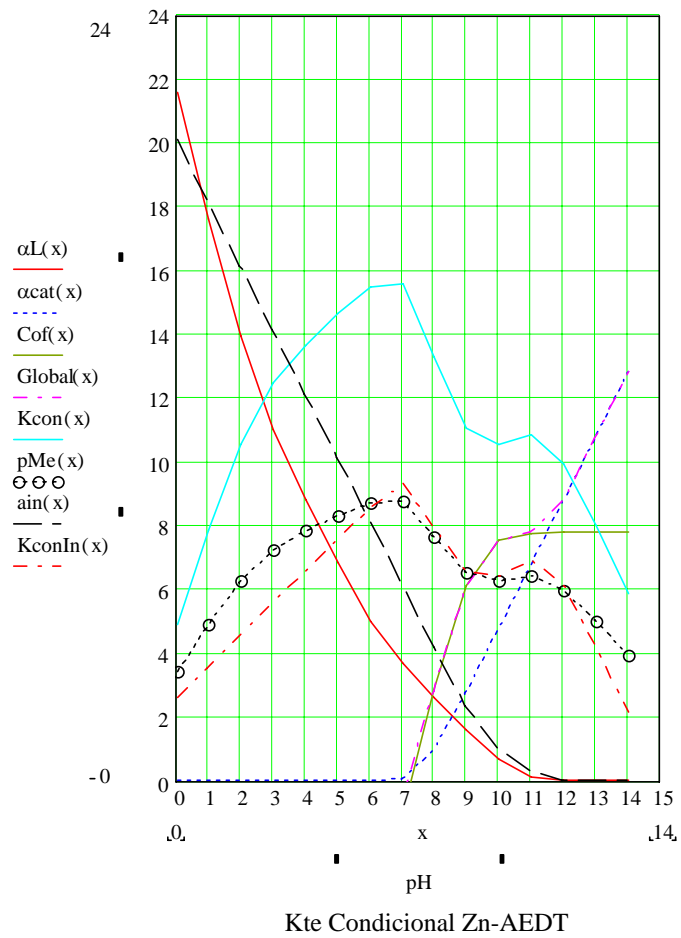
$$Kfin := 10^{15} \quad kin1 := 10^{-9.2} \quad kin2 := 10^{-10.9}$$

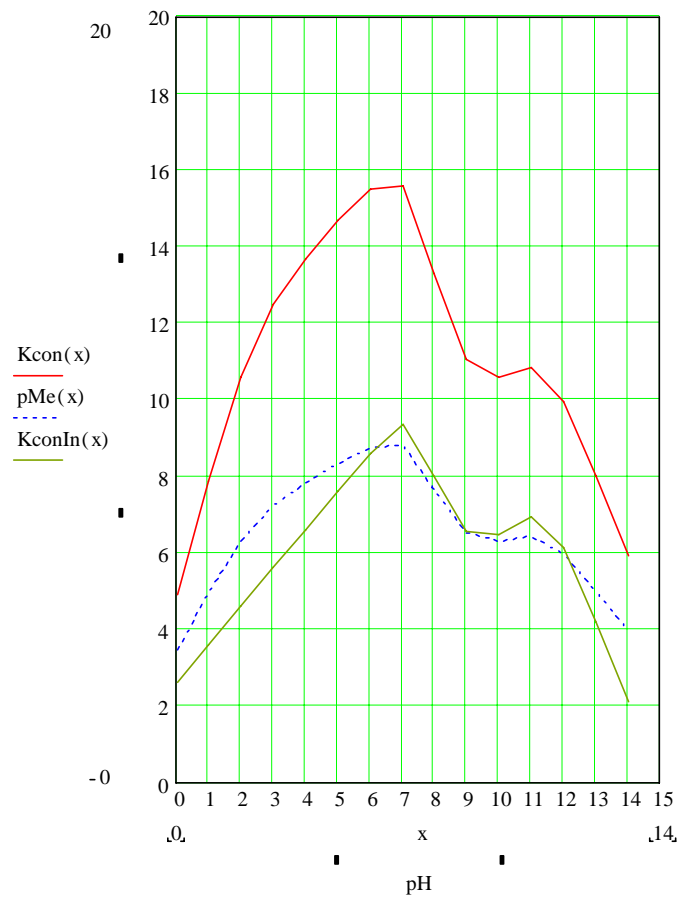
$$\alpha faIn(x) := 1 + \frac{10^{-x}}{kin2} + \frac{10^{-2 \cdot x}}{kin1 \cdot kin2}$$

$$\text{ain}(x) := \log(\alpha faIn(x))$$

$$KconIn(x) := \log(Kfin) - \text{ain}(x) - \text{Global}(x)$$

Valoracion Cu-AEDT ,Murexida



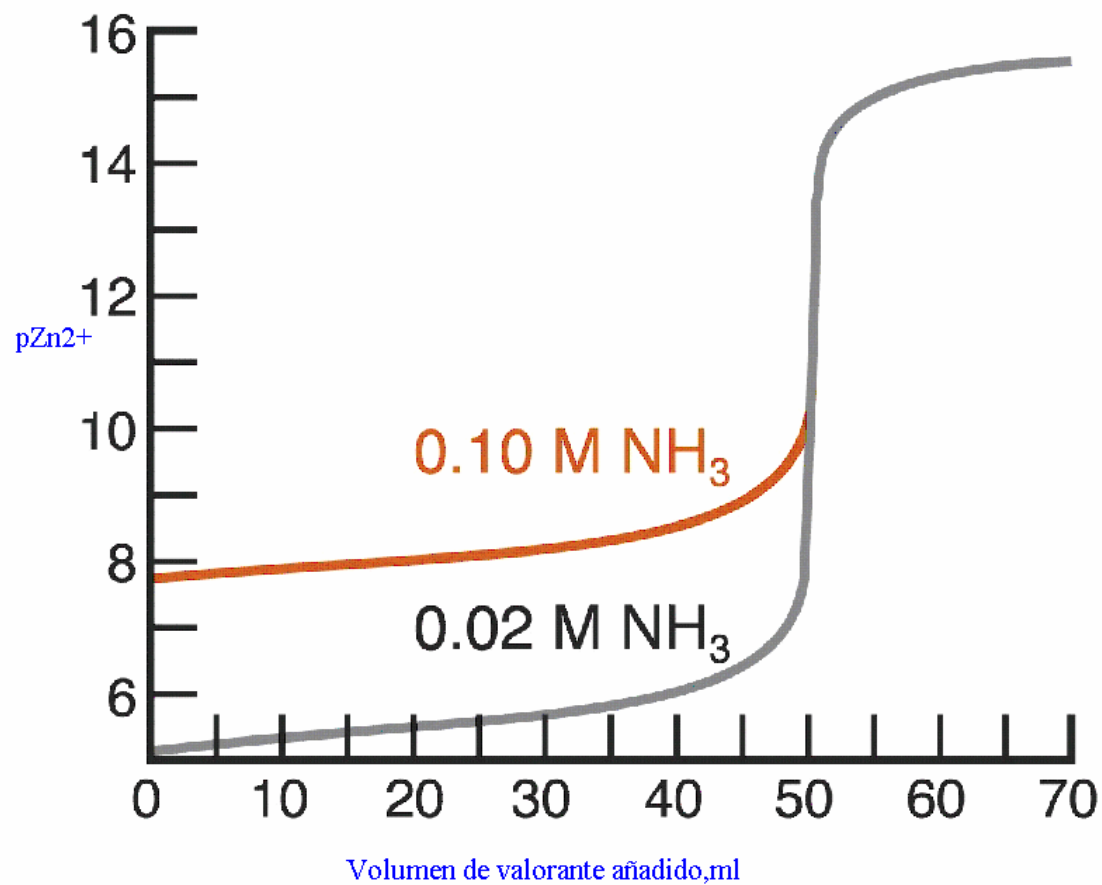


Kte Condicional Zn-AEDT

Curva Valoracion en excell

	A	B	C	D	E
1	Titration of 50 mL of 0.04 M Ca ²⁺ with 0.08 M EDTA				
2					
3	Cm =	pM	M	Phi	V(ligand)
4	0.04	1.3980	4.00E-02	0.000	0.002
5	Vm =	1.5364	2.91E-02	0.200	5.005
6	50	2.00	1.00E-02	0.667	16.667
7	C(ligand)=	3.00	1.00E-03	0.963	24.074
8	0.08	4.00	1.00E-04	0.996	24.906
9	Kf' =	5.914	1.22E-06	1.000	25.0000
10	1.8E+10	7.00	1.00E-07	1.001	25.014
11		8.00	1.00E-08	1.006	25.139
12		8.86	1.38E-09	1.040	26.006
13	C4 = 10 ^{-B4}				
14	Equation 13-11:				
15	D4 = (1+\$A\$10*C4-(C4+C4*C4*\$A\$10)/\$A\$4)/				
16		(C4*\$A\$10+(C4+C4*C4*\$A\$10)/\$A\$8)			
17	E4 = D4*\$A\$4*\$A\$6/\$A\$8				

Curva de Valoración



Curva Valoración

Curva de valoración por formación de complejos

La constante es condicional de formacion

$$x := 0, 00.1.. 14$$

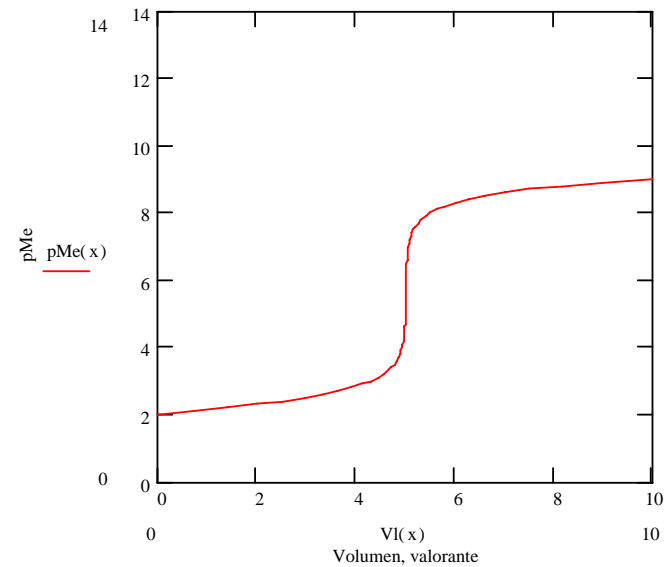
$$Cl := 0.02 \quad Cme := 0.01 \quad Vme := 10 \quad kf := 10^9$$

$$Me(x) := 10^{-x}$$

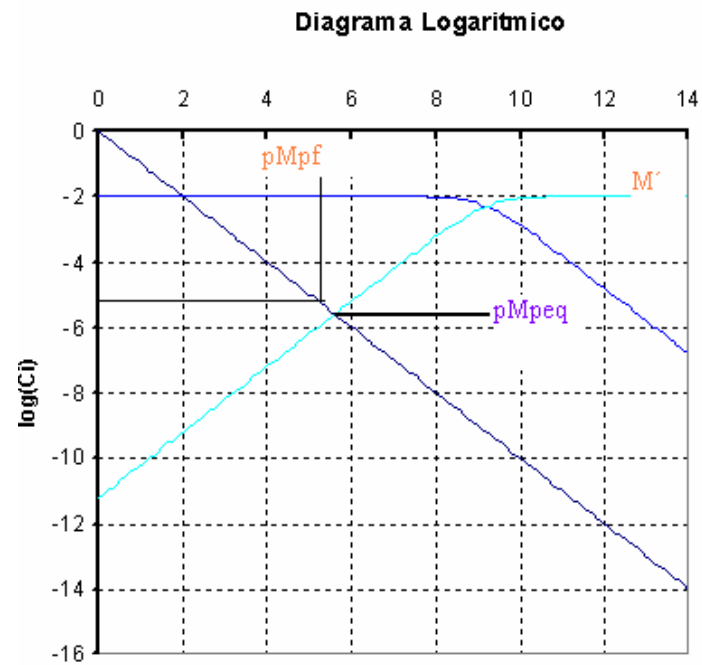
$$\Phi(x) := \frac{1 + kf \cdot Me(x) - \frac{Me(x) + kf \cdot (Me(x))^2}{Cme}}{kf \cdot Me(x) + \frac{Me(x) + kf \cdot (Me(x))^2}{Cl}}$$

$$pMe(x) := x$$

$$Vl(x) := \frac{\Phi(x) \cdot Cme \cdot Vme}{Cl}$$



Error de valoración



$$\text{Error} = (pM_{peq} - pM_{pf}) / C_i$$